

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-212303

(43)Date of publication of application : 31.07.2002

(51)Int.Cl.

C08J 3/16

C08F 2/22

C08F 2/44

C08F265/06

C08L 33/10

(21)Application number : 2001-012073

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 19.01.2001

(72)Inventor : MIYAKE KATSUJI
HOSHIBA TAKAO

(54) ACRYLIC POLYMER-COAGULATED COMPOSITION AND ACRYLIC SOL USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an acrylic polymer-coagulated composition generating no hydrogen chloride gas during incineration as in a polyvinyl chloride sol composition, excellent in preservation stability, capable of forming a smooth coating film without graininess and being simply adjusted its initial viscosity, and also provide an acrylic sol by using the same.

SOLUTION: This acrylic polymer-coagulated composition is obtained by mixing two species of acrylic polymers produced by a specific multistage polymerization reaction and each having a specific solubility parameter. The acrylic sol is obtained by using the composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the acrylic polymer coagulation constituent (A) which it comes to solidify after mixing a latex containing a latex and an acrylic multistage story polymer (II) containing an acrylic polymer (I).;

(i) It is the polymer particle formed of one step or two steps of polymerization reactions or more which an acrylic polymer (I) consists of 50 or less % of the weight of units guided from 50 % of the weight or more of alkyl methacrylate ester units, alkyl methacrylate ester, and other monomers that can be copolymerized, and consist of a polymer which has 18.6(MPa) 1 / less than two solubility parameter, and where monomer presentations differ mutually.;

(ii) an acrylic multistage story polymer (II) in a latex containing a preceding paragraph story polymer (II-a) It is the multistage story polymer particle in which it makes it come to form a latter-part story polymer (II-b). A preceding paragraph story polymer (II-a) consists of 50 or less % of the weight of units guided from 50 % of the weight or more of alkyl methacrylate ester units, alkyl methacrylate ester, and other monomers that can be copolymerized. Consist of a polymer which has 18.6(MPa) 1 / less than two solubility parameter. It is the polymer formed of one step or two or more steps of continuous polymerization reactions from which a monomer presentation differs mutually. A latter-part story polymer (II-b) consists of 50 or less % of the weight of units guided from 50 % of the weight or more of alkyl methacrylate ester units, alkyl methacrylate ester, and other monomers that can be copolymerized. Consist of a polymer which has 18.6(MPa) 1 / two or more solubility parameters. It is the polymer formed of one step or two or more steps of continuous polymerization reactions from which a monomer presentation differs mutually, and weight ratios of a preceding paragraph story polymer (II-a) and a latter-part story polymer (II-b) are 20 / 80 - 70/30.;

(iii); whose weight ratios of an acrylic polymer (I) and an acrylic multistage story polymer (II) are 5 / 95 - 60/40 -- an acrylic polymer coagulation constituent characterized by things.

[Claim 2] An acrylic sol which consists of an acrylic polymer coagulation constituent (A) and a plasticizer (B) according to claim 1.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the acrylic sol which becomes a suitable acrylic polymer coagulation constituent for an acrylic sol, and a list from this acrylic polymer coagulation constituent and a plasticizer.

[0002]

[Description of the Prior Art] Current and the plastisol constituent used widely industrially are vinyl chloride sol constituents which a plasticizer is made to distribute polyvinyl chloride (vinyl chloride) powder and a bulking agent, and are obtained, and it is used for it for the pigment, the thermostabilizer, the foaming agent, the diluent, etc. by the use, blending further. This vinyl chloride sol constituent is used for the various purpose in many fields as the coating agents the object for automobiles, the object for carpets, the object for wallpaper, for floors, etc., an impregnant, a caulking agent, etc. On the other hand, the hydrogen chloride gas which occurs at the time of incineration of a vinyl chloride sol constituent has the difficulty of damaging an incinerator remarkably, and it not only becomes the cause of acid rain on the latest environmental problem, but it serves as a destructive causative agent of the ozone layer of the earth further, and it waits for the appearance of the plastisol constituent which replaces the vinyl chloride sol constituent which does not have such a difficulty in each goods field.

[0003] The acrylic sol constituent is proposed to such a demand as a plastisol which does not generate hydrogen chloride gas at the time of combustion. For example, although the thing using the acrylic polymer particle of a homogeneity presentation system was known, when a general-purpose plasticizer like dioctyl phthalate was used, there was a problem that the solubility to said particle of this plasticizer is high, and it could not be practically used since a viscosity rise of an acrylic sol breaks out in several minutes after mixing and it becomes impossible forming membranes (refer to JP,55-16177,B). Moreover, in order to improve the membrane formation nature and storage stability of an acrylic sol, the method of carrying out copolymerization of the monomer component with low compatibility with a plasticizer to acrylic polymer was proposed, but when this acrylic sol was used, it had the trouble of being easy to carry out bleed out of the plasticizer to the coat surface obtained.

[0004] Moreover, it is at JP,8-295850,A or JP,9-77950,A. The (a) component which compatibility with a plasticizer becomes from a good specific monomer, and the (b) component which consists of a low specific monomer of compatibility with a plasticizer are included. And the percentage of the (a) component decreases on a multistage story or a continuation target towards the outermost layer from the core of an acrylic polymer particle. (b) The acrylic sol using [the percentage of a component] the multistage story or the acrylic polymer particle which increases continuously is proposed towards the outermost layer from the core of an acrylic polymer particle. However, the acrylic sol using this acrylic polymer particle had the low compatibility of a particle surface layer and a plasticizer, and for poor diffusion of the plasticizer into an aggregated particle, during membrane formation, BUTSU by survival of an aggregated particle occurred, and a smooth coat could not be formed, but it had the trouble that it was not desirable practically.

[0005] Moreover, the plastisol constituent with which secondary mean particle diameter becomes JP,51-71344,A and JP,54-117553,A from the acrylic sol in within the limits which is 0.1-500 micrometers distributed to the plasticizer is proposed. However, in order to make the acrylic sol containing an acrylic polymer with such detailed secondary mean particle diameter into the practical viscosity for coating since the granular structure product per unit volume of an acrylic polymer particle is large and initial viscosity becomes high in using the acrylic sol containing an acrylic polymer with detailed secondary mean particle diameter, the amount of plasticizers is made [many] or the necessity for adding the organic solvent for dilution etc. arises. Consequently, there was a problem of becoming easy to produce the defect that a plasticizer carries out bleed out to the coat surface in this case, or the added organic solvent remains in a paint film, and spoils membrane formation nature.

[0006] When the acrylic sol which, on the other hand, contains an acrylic polymer with large secondary mean particle diameter is used, Although the orientation for secondary mean particle diameter to become lower than the acrylic sol containing a detailed acrylic polymer was seen, the homogeneity of the acrylic polymer in an acrylic sol was inferior in the initial viscosity, and it had the problem that BUTSU occurred and a smooth coat could not be formed during membrane formation, and in order that gelation by heating of a coat might take long duration to it, it had further the trouble that the productivity of an acrylic sol coating article tends to fall.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is not to generate hydrogen chloride gas like a vinyl chloride sol constituent at the time of incineration, excel in storage stability, and able to form a smooth paint film without BUTSU, and offer an acrylic sol with easy initial viscosity adjustment.

[0008]

[Means for Solving the Problem] That the above-mentioned purpose should be attained, this invention persons came to complete a header and this invention for the above-mentioned trouble being solved by using an acrylic polymer coagulation constituent containing a multistage story polymer which has a specific solubility parameter, as a result of repeating examination wholeheartedly.

[0009] That is, this invention is an acrylic polymer coagulation constituent (A) which it comes to solidify after mixing a latex containing

a latex and an acrylic multistage story polymer (II) containing an acrylic polymer (I).;

(i) It is the polymer particle formed of one step or two steps of polymerization reactions or more which an acrylic polymer (I) consists of 50 or less % of the weight of units guided from 50 % of the weight or more of alkyl methacrylate ester units, alkyl methacrylate ester, and other monomers that can be copolymerized, and consist of a polymer which has 18.6(MPa) $1 / \text{less than two solubility parameter}$, and where monomer presentations differ mutually.;

(ii) an acrylic multistage story polymer (II) in a latex containing a preceding paragraph story polymer (II-a) It is the multistage story polymer particle in which it makes it come to form a latter-part story polymer (II-b). A preceding paragraph story polymer (II-a) consists of 50 or less % of the weight of units guided from 50 % of the weight or more of alkyl methacrylate ester units, alkyl methacrylate ester, and other monomers that can be copolymerized. Consist of a polymer which has 18.6(MPa) $1 / \text{less than two solubility parameter}$. It is the polymer formed of one step or two or more steps of continuous polymerization reactions from which a monomer presentation differs mutually. A latter-part story polymer (II-b) consists of 50 or less % of the weight of units guided from 50 % of the weight or more of alkyl methacrylate ester units, alkyl methacrylate ester, and other monomers that can be copolymerized. Consist of a polymer which has 18.6(MPa) $1 / \text{two or more solubility parameters}$. It is the polymer formed of one step or two or more steps of continuous polymerization reactions from which a monomer presentation differs mutually, and weight ratios of a preceding paragraph story polymer (II-a) and a latter-part story polymer (II-b) are 20 / 80 - 70/30.;

(iii); whose weight ratios of an acrylic polymer (I) and an acrylic multistage story polymer (II) are 5 / 95 - 60/40 -- it is related with an acrylic polymer coagulation constituent which is characterized by things and which is used suitable for an acrylic sol.

[0010] Furthermore, this invention relates to an acrylic sol which consists of an above-mentioned acrylic polymer coagulation constituent (A) and an above-mentioned plasticizer (B).

[0011]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained further below at details. The acrylic polymer coagulation constituent (it may be hereafter called a coagulation constituent) of this invention consists of an acrylic polymer (I) and an acrylic multistage story polymer (II).

[0012] An acrylic polymer (I) is a polymer particle formed by performing two or more steps of polymerization reactions from which a monomer presentation differs mutually in the latex containing the polymer particle which is formed at one step of polymerization reactions, or is obtained by that cause. An acrylic polymer (I) consists of 50 or less % of the weight of units to which each polymer formed of the polymerization reaction of each phase is guided from 50 % of the weight or more of at least one sort of alkyl methacrylate ester units, alkyl methacrylate ester, and other monomers that can be copolymerized. Among an acrylic polymer (I), when the rate of an alkyl methacrylate ester unit is less than 50 % of the weight, it happens [the glass transition point (T_g) of the coat which forms the acrylic sol (it may be called an acrylic sol below) containing an acrylic polymer coagulation constituent, and is obtained falls, and / the fall of blocking resistance or the bleed out of a plasticizer] and is not desirable. As for the rate of an alkyl methacrylate ester unit, it is desirable that it is 80 % of the weight or more, and it is more desirable that it is 85 % of the weight or more.

[0013] as an example of the alkyl methacrylate ester unit which constitutes an acrylic polymer (I), the unit which consists of a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic-acid n-propyl, methacrylic-acid isopropyl, n-butyl methacrylate, methacrylic-acid isobutyl, cyclohexyl methacrylate, etc. is mentioned, and these are independent -- or it is used together and used. Especially, an alkyl methacrylate ester unit has the desirable alkyl methacrylate ester unit which has the alkyl group of carbon numbers 1-4, and is more desirable. [of the unit which consists of a methyl methacrylate, n-butyl methacrylate, and methacrylic-acid isobutyl]

[0014] moreover, as an example of the unit guided from alkyl methacrylate ester and other monomers which can be copolymerized A methyl acrylate, an ethyl acrylate, acrylic-acid propyl, acrylic-acid n-butyl, Acrylic ester, such as 2-ethylhexyl acrylate and acrylic-acid 2-hydroxyethyl; Methacrylic-acid 2-hydroxyethyl, Methacrylic-acid hydroxyalkyl ester, such as methacrylic-acid hydroxypropyl; An acrylic acid, alpha, such as a methacrylic acid, a crotonic acid, and an itaconic acid, beta-unsaturated carboxylic acid; Styrene, Aromatic series vinyl compounds, such as p-methyl styrene and alpha methyl styrene; N-propylmaleimide, Maleimide system compounds, such as N-cyclohexyl maleimide and N-o-chlorophenyl maleimide; Acrylonitrile, Vinylcyanide compounds, such as a methacrylonitrile; Ethylene glycol dimethacrylate, Propylene glycol dimethacrylate, triethylene glycol dimethacrylate, Hexanedioldimethacrylate, ethylene glycol diacrylate, Propylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, The unit which consists of polyfunctional monomers, such as allyl compound methacrylate and triallyl isocyanurate, etc. is mentioned. Especially, since it is suitable for improvement in adhesion with SP value and the adjustment metallurgy group of T_g , the unit which consists of methacrylic-acid hydroxyalkyl ester, such as acrylic ester, such as acrylic-acid n-butyl, and methacrylic-acid 2-hydroxyethyl, is desirable. these are independent -- or it can use together and use, and if the solubility parameter of an acrylic polymer (I) is within the limits of the after-mentioned, according to the purpose or a use, it can choose suitably. It is 50 or less % of the weight, as for the rate of the unit guided from alkyl methacrylate ester and the monomer which can be copolymerized, it is desirable that it is 20 or less % of the weight, and it is more desirable that it is 15 or less % of the weight.

[0015] Each polymer with which an acrylic polymer (I) is formed of the polymerization reaction of each phase (one step or two steps or more) has 18.6(MPa) $1 / \text{less than two solubility parameter}$ (it may be hereafter called SP value). SP value of the polymer as used in the field of this invention (**) is following type (1): $\Delta = \sigma G / \sigma V$. (1)

However, SP value of $\Delta = \text{monomer} (= \text{homopolymer})$ [(MPa) $1/2$]

G = a specific atom and cohesive energy of an atomic group [(MPa) $1/2$ and cm^3/mol]

V = a specific atom and molar volume of an atomic group [cm^3/mol]

[“POLYMER HANDBOOK 3rd Edition” for which can be alike, and can ask for SP value: Δ (25 degrees C) of the monomer (or homopolymer) of a raw material more, and it can subsequently ask by totaling it according to the copolymerization presentation ratio (weight fraction) of a monomer -- the 524th page (Wiley Interscience, 1989 issue), and the basic physical properties of a macromolecule and “application” 12th page (CMC Co., Ltd., 1984 issue) reference].

[0016] SP value is shown in example [() of SP value: Δ of the main raw material monomers preferably used in this invention.] If it asks by the above-mentioned formula (1), it will become a methyl methacrylate (18.82), n-butyl methacrylate (17.75), methacrylic-acid

isobutyl (17.51), methacrylic-acid 2-hydroxyethyl (22.36), a methyl acrylate (19.70), an ethyl acrylate (19.17), butyl acrylate (18.78), an acrylic acid (20.45), a methacrylic acid (23.17), and styrene (18.84).

[0017] BUTSU occurs that it is or more 18.6(MPa) 1/2 during membrane formation of an acrylic sol, and SP value of the polymer which constitutes an acrylic polymer (I) cannot form a smooth coat, and is not desirable. As for SP value of an acrylic polymer (I), it is desirable that it is or less 18.4(MPa) 1/2, and it is more desirable that it is or less 18.2(MPa) 1/2.

[0018] As for each polymer which constitutes an acrylic polymer (I), it is desirable that it is the non-structure of cross linkage, although the weight average molecular weight (Mw) is suitably chosen according to a use, it is desirable that it is within the limits of 50,000–2,000,000, and it is more desirable that it is within the limits of 100,000–500,000. It becomes that in which the reinforcement of the coat after film shaping improved that weight average molecular weight (Mw) was 50,000 or more, and the dispersibility of an acrylic multistage story polymer (II) improved that it was 2,000,000 or less, and the surface smooth nature of the coat formed was excellent. It can do [performing adjustment of weight average molecular weight (Mw) using chain transfer agents, such as a mercaptan, or], and n octyl mercaptan, n-dodecyl mercaptan, n-lauryl mercaptan, tert-dodecyl mercaptan, etc. can be mentioned as this mercaptan, for example.

[0019] As for each polymer which constitutes an acrylic polymer (I), it is desirable that Tg is 60 degrees C or more. There is no surface adhesiveness that Tg is 60 degrees C or more after film shaping, it excels in blocking resistance, and the acrylic sol which gives a coat without the bleed out of the plasticizer from the coat surface is obtained.

[0020] Although especially the particle diameter of an acrylic polymer (I) is not restricted, it is desirable that it is within the limits of 0.01–10 micrometers, and it is more desirable that it is within the limits which is 0.05–1 micrometer. The handling nature of an acrylic polymer (I) improves that particle diameter is 0.01 micrometers or more, the dispersibility of an acrylic multistage story polymer (II) becomes it good that it is 10 micrometers or less, and the coat formed becomes the thing excellent in surface smooth nature.

[0021] Acrylic multi-phase ***** (II) which constitutes the acrylic polymer coagulation constituent of this invention is a multistage story polymer particle in which it makes it come to form a latter-part story polymer (II-b) in the latex containing the polymer particle which consists of a preceding paragraph story polymer (II-a) and a latter-part story polymer (II-b), and constitutes a preceding paragraph story polymer (II-a).

[0022] The above-mentioned preceding paragraph story polymer (II-a) is a polymer formed by performing two or more steps of continuous polymerization reactions from which a monomer presentation differs mutually in the latex containing the polymer particle which is formed at one step of polymerization reactions, or is obtained by that cause, and these each of polymers has 18.6(MPa) 1 / less than two solubility parameter. As for the above-mentioned SP value, it is desirable that it is or less 18.4(MPa) 1/2, and it is more desirable that it is or less 18.2(MPa) 1/2. The bleed out-proof nature of the acrylic sol obtained as SP values of a preceding paragraph story polymer (II-a) are or more 18.6(MPa) 1/2 falls and is not desirable.

[0023] Moreover, each polymer formed of the polymerization reaction of each phase which a latter-part story polymer (II-b) is a polymer formed in the latex containing the particle of a preceding paragraph story polymer (II-a) of one step or two or more steps of continuous polymerization reactions from which a monomer presentation differs mutually, and is included by the latter-part story has 18.6(MPa) 1 / two or more solubility parameters. As for the above-mentioned SP value, it is desirable that it is or more 18.65(MPa) 1/2. The storage stability of the acrylic sol obtained as SP values of a latter-part story polymer (II-b) are less than 18.6(MPa) 1/2 falls and is not desirable.

[0024] Each polymer which constitutes the acrylic multistage story polymer (II) which consists of a preceding paragraph story polymer (II-a) and a latter-part story polymer (II-b) consists of 50 or less % of the weight of units guided from 50 % of the weight or more of at least one sort of alkyl methacrylate ester units, alkyl methacrylate ester, and other monomers that can be copolymerized. It happens [Tg of the coat which forms the acrylic sol obtained and is obtained falls, and / the fall of blocking resistance or the bleed out of a plasticizer] and is not desirable when the rate of an alkyl methacrylate ester unit is less than 50 % of the weight. As for the rate of an alkyl methacrylate ester unit, it is desirable that it is 80 % of the weight or more, and it is more desirable that it is 85 – 98 % of the weight.

[0025] As an unit guided from the above-mentioned alkyl methacrylate ester unit and alkyl methacrylate ester, and other monomers that can be copolymerized, the monomeric unit mentioned with the acrylic polymer (I) can be suitably chosen according to a use so that it may become the independent or range of the above [SP value of each polymer which can use together and use and constitutes a preceding paragraph story polymer (II-a) and a latter-part story polymer (II-b)] respectively.

[0026] Although the weight average molecular weight (Mw) of the preceding paragraph story polymer (II-a) of the acrylic multistage story polymer (II) used in this invention and a latter-part story polymer (II-b) is suitably chosen according to a use, it is desirable that all are within the limits of 50,000–2,000,000, and it is more desirable that it is 100,000–500,000. there is orientation for the reinforcement of the coat after film shaping to improve if weight average molecular weight (Mw) comes out 50,000 or more, and for the dispersibility of an acrylic multistage story polymer (II) to improve that weight average molecular weight (Mw) is 2,000,000 or less, and for the surface smooth nature of the coat formed to fall. Adjustment of weight average molecular weight (Mw) can be performed [carrying out using chain transfer agents, such as mercaptan same with having illustrated with the acrylic polymer (I), or]. Moreover, according to the description made into a use or the purpose, a polyfunctional monomer is copolymerized and the structure of cross linkage and graft structure may be introduced.

[0027] The weight ratio of the sum total of the polymer which constitutes the preceding paragraph story polymer (II-a) occupied to an acrylic multistage story polymer (II), and the sum total of the polymer which constitutes a latter-part story polymer (II-b) is within the limits of 20 / 80 – 70/30, and it is more desirable that it is within the limits of 25 / 75 – 60/40. If the storage stability of the acrylic sol from which the rate of a latter-part story polymer (II-b) is obtained at less than 30 % of the weight falls and it exceeds 80 % of the weight, it will become easy to produce the bleed out of a plasticizer.

[0028] Although especially the particle diameter of an acrylic multistage story polymer (II) is not restricted, it is desirable that it is within the limits which is 0.15–50 micrometers, and it is more desirable that it is within the limits which is 0.15–1 micrometer. The dispersibility of an acrylic multistage story polymer (II) becomes it good that particle diameter is within the limits of the above, and the

surface smooth nature of the coat formed improves.

[0029] The acrylic polymer (I) and the acrylic multistage story polymer (II) which are used in this invention can be manufactured in the state of a latex with a well-known polymerization method like for example, an emulsion-polymerization method. The emulsifier which can be used for an emulsion polymerization For example, the sodium dioctyl sulfosuccinate which is an anion system emulsifier, Dialkyl sulfo succinate, such as dilauryl sulfo sodium succinate, alkylbenzene-sulfonates [, such as sodium dodecylbenzenesulfonate,]; -- alkyl sulfate [, such as sodium dodecyl sulfate]; -- the polyoxyethylene alkyl ether which is the Nonion system emulsifier -- ;, such as the polyoxyethylene nonylphenyl ether Polyoxyethylene nonylphenyl ethereal sulfate salts, such as polyoxyethylene nonylphenyl ethereal sulfate sodium which is the Nonion anion system emulsifier; Polyoxyethylene-alkyl-ether sulfates [, such as a polyoxyethylene-alkyl-ether sodium sulfate]; One sort, such as alkyl ether carboxylate, such as polyoxyethylene tridecyl ether sodium acetate, or two sorts or more can be used. In order to make it the fizz of an emulsifier not become extremely large, it is desirable that it is 30 or less, as for the average number of cycles of the oxyethylene unit in the instantiation compound of the Nonion system emulsifier illustrated above and the Nonion anion system emulsifier, it is more desirable that it is 20 or less, and it is still more desirable that it is ten or less.

[0030] On the occasion of an emulsion polymerization, which polymerization initiator of redox system initiators, such as persulfate system initiators, such as potassium persulfate and ammonium persulfate, par sulfoxylate / organic peroxide, persulfate / sulfite, may be used. In an emulsion polymerization, a monomer, an emulsifier, an initiator, a chain transfer agent, etc. can be added according to the gradual polymerization reaction made into the purpose by the method of well-known arbitration, such as package addition, division addition, and continuation addition.

[0031] The acrylic polymer coagulation constituent of this invention mixes the latex containing an acrylic polymer (I), and the latex containing an acrylic multistage story polymer (II) in the state of a latex, and is obtained. Thereby, with the acrylic polymer coagulation constituent of this invention, as compared with what was mixed after obtaining a congelation separately, respectively, it has the advantage that the mixed state is made to homogeneity, and dispersibility of the ** acrylic sol obtained improves upwards, and its storage stability also improves.

[0032] The weight ratio of an acrylic polymer (I) and an acrylic multistage story polymer (II) is within the limits of 5 / 95 - 60/40, and it is desirable that it is within the limits of 5 / 95 - 50/50. If the compounding ratio of an acrylic polymer (I) becomes less than 5 % of the weight, the dispersibility of an acrylic multistage story polymer (II) will worsen, and the surface smooth nature of the coat formed will come to fall. Moreover, if the compounding ratio of an acrylic polymer (I) increases more than 60 % of the weight, it will become easy to produce the defect that initial viscosity becomes high and spoils membrane formation nature. Mixing in the latex condition of the latex containing an acrylic polymer (I) and the latex containing an acrylic multistage story polymer (II) adjusts a mixed ratio so that the weight ratio in the polymer conversion included may become within the limits of the above.

[0033] As a method of making solidify the latex after mixing and taking out an acrylic polymer coagulation constituent, it can carry out by well-known methods, such as the salting-out solidifying method, the freezing solidifying method, and a spray drying method. Moreover, dehydration and desiccation following coagulation production processes, such as the salting-out solidifying method and the freezing solidifying method, can also be performed by the well-known method.

[0034] Especially the use of the acrylic polymer coagulation constituent (A) of this invention is not restricted, but can be effectively used as raw materials, such as a resin modifier and powder coatings, etc. Especially the acrylic polymer coagulation constituent (A) of this invention is effective as a raw material of an acrylic sol especially, and this invention includes the acrylic sol which consists of the above-mentioned acrylic polymer coagulation constituent (A) and the above-mentioned plasticizer (B). Although especially the plasticizer (B) that can be used for the acrylic sol of this invention is not restricted Dimethoxy ethyl phthalate, dibutyl phthalate, dioctyl phthalate, JIISO nonyl phthalate, di-isodecyl phthalate, di-undecyl phthalate, Butyl benzyl phthalate, diphenyl octyl phosphate, dimethoxy ethyl phthalate, Plasticizers, such as diethoxy ethyl phthalate, dibutoxyethyl phthalate, diethylene glycol dibenzoate, Zypro pyrene GUREKORUJI benzoate, acetyl tributyl citrate, and JIAMIRU phthalate, can be mentioned. It is desirable from dioctyl phthalate and JIISO nonyl phthalate being cheap, and acquisition being industrially easy especially.

[0035] acrylic -- a polymer -- coagulation -- a constituent -- (-- A --) -- a plasticizer -- (-- B --) -- a mixing ratio -- a rate -- especially -- restricting -- not having -- although -- acrylic -- a polymer -- coagulation -- a constituent -- (-- A --) -- 100 -- weight -- the section -- per -- a plasticizer -- (-- B --) -- 50 - 500 -- weight -- the section -- a rate -- using -- a thing -- desirable -- 50 - 200 -- weight -- the section -- comparatively -- coming out -- it is -- a thing -- more -- being desirable .

[0036] The acrylic sol of this invention can contain a bulking agent (C) further. As a bulking agent (C) which can be used, calcium carbide, baryta, clay, colloidal silica, mica powder, diatomaceous earth, a kaolin, talc, a bentonite, glass powder, an aluminum oxide, an aluminum hydroxide, an antimony trioxide, a titanium dioxide, carbon black, metallic soap, a color, a pigment, etc. can be mentioned, for example. As for the content of a bulking agent (C), it is desirable that it is the rate of per [50] acrylic polymer coagulation constituent 100 weight section - the 500 weight sections.

[0037] Solvents other than the above, such as for example, a mineral turbine, can be added to the acrylic sol of this invention as a diluent, and it can also consider as an organosol. Various kinds of additives can be made to contain according to the purpose furthermore. As this additive, one sort of other components, such as an adhesion promoter, a leveling agent, a tack inhibitor, a release agent, a defoaming agent, a foaming agent, a surfactant, an ultraviolet ray absorbent, lubricant, a flame retarder, light stabilizer, an antioxidant, an antioxidant, and perfume, or two sorts or more may be contained, for example. Generally the content of these components is 0.01 - 20 weight section to the acrylic polymer coagulation constituent 100 weight section.

[0038] In order to apply the acrylic sol of this invention, it can be based on various kinds of application methods, such as immersion besides the casting methods, such as coating, such as DIP coating, knife coating, roll coating, and curtain flow coating, and DIP molding, cast molding, slash molding, low TESHONARU molding, brush coating, a spray, and electrostatic coating.

[0039] In order to make gel form using the acrylic sol of this invention, a suitable gel formation temperature and the suitable processing time are required. Gel formation temperature is within the limits of 70-260 degrees C, and, as for the processing time, it is desirable that it is within the limits of 10 seconds - 90 minutes. The acrylic sol of this invention can form a uniform film on this gelation condition. Moreover, depending on a use, printing, embossing, foaming processing, etc. can also be further performed to a hardening

coat.

[0040] The acrylic sol of this invention can be applied as a coating, ink, adhesives, a sealing agent, etc., and can apply these to casts, such as miscellaneous goods, a toy, industrial components, and an electrical part. Moreover, if it applies, for example to sheet-like objects, such as paper and cloth, wallpaper, artificial leather, matting, a medical-application sheet, a tarpaulin, etc. can be obtained, and if it applies to a metal plate, it can consider as an anticorrosion nature metal plate.

[0041]

[Example] Although an example and the example of a comparison explain this invention concretely below, thereby, this invention is not restricted at all. In addition, the measurement or evaluation of a physical-properties value in the following examples and examples of a comparison was performed by the following methods.

[0042] (1) It measured using light scattering photometer DLS[by the particle diameter measurement Otsuka electronic company]-600 mold.

[0043] (2) The 25-degree C viscosity immediately after initial viscosity acrylic sol preparation (initial viscosity) was measured with BL mold viscometer (TOKIMEC, INC. make).

[0044] (3) The 25-degree C viscosity immediately after storage stability acrylic sol preparation (initial viscosity) and the viscosity (25 degrees C and 25 degrees C) after the neglect during five days were measured with BL mold viscometer (TOKIMEC, INC. make), viscosity holdout was searched for from the degree type, and storage stability was evaluated in accordance with the following error criterion.

Viscosity holdout = viscosity/initial viscosity after the neglect during five days [the error criterion of storage stability]

O : viscosity holdout is less than two and storage stability is very good.

** : Viscosity holdout is less than [2 or more] three, x:viscosity holdout with **** good [storage stability] is three or more, and storage stability is very poor.

[0045] (4) After preparing a uniformity-of-film acrylic sol, it applied to the base material by the knife coating machine, and visual observation of the condition of the hardening coat after burning for 20 minutes at 130 degrees C was carried out, and it evaluated in accordance with the following error criterion.

[The error criterion of the uniformity of film]

O : -BUTSU-less x : those with BUTSU [0046] (5) After forming a bleed out-proof nature hardening coat, in this coat surface after 25 degrees C and one-week maintenance, visual observation of the bleed out condition of a plasticizer was carried out, and it evaluated in accordance with the following error criterion.

[The error criterion of bleed out-proof nature]

O : -- bleed-out-less x : of a plasticizer -- those of a plasticizer with bleed out [0047] Moreover, the compound name used into the example of reference, the example, and the example of a comparison and] in abbreviated-name [() are shown below. A methyl methacrylate (MMA), n-butyl methacrylate (n-BMA), methacrylic-acid isobutyl (i-BMA), methacrylic-acid 2-hydroxyethyl (2-HEMA), acrylic-acid n-butyl (BA), n octyl mercaptan (n-OM), potassium persulfate (KPS), dioctyl phthalate (DOP), JIISO nonyl phthalate (DINP).

[0048] <The example 1 of reference> [the polymerization of an acrylic polymer (I-1)]

** The deionized water 900 weight section, the dodecylbenzenesulfonic acid NATORIMU 1.13 weight section, and the carbonic acid NATORIMU 0.23 weight section were taught in the reactor equipped with an agitator, a thermometer, nitrogen gas induction, the monomer installation pipe, and the reflux condenser, and after changing into the condition that nitrogen gas fully replaces the inside of a container, and there is no oxygen substantially, inside ** was set as 80 degrees C. After supplying the KPS0.225 weight section there and stirring for 5 minutes, dropping supply of the monomer mixture which consists of the MMA101.25 weight section, the i-BMA112.5 weight section, and the BA11.25 weight section was continuously carried out over 50 minutes, and the polymerization reaction was performed for 30 more minutes after addition termination so that conversion might become 98% or more.

[0049] ** Subsequently to in this reactor, supply the KPS0.225 weight section. Dropping supply was carried out continuously, having covered the monomer mixture which consists of the MMA22.5 weight section after stirring for 5 minutes, the i-BMA180 weight section, the 2-HEMA22.5 weight section, and the n-OM(chain transfer agent) 0.023 weight section for 50 minutes, after addition termination, the polymerization reaction was performed for 60 more minutes so that conversion might become 98% or more, and the latex containing an acrylic polymer (I-1) was obtained. Particle diameter was 0.09 micrometers.

[0050] The deionized water 900 weight section, the dodecylbenzenesulfonic acid NATORIMU 0.56 weight section, and the carbonic acid NATORIMU 0.23 weight section were taught in the reactor equipped with the <example 2 of reference> [polymerization of acrylic polymer (I-2)] agitator, a thermometer, nitrogen gas induction, the monomer installation pipe, and the reflux condenser, and after changing into the condition that nitrogen gas fully replaces the inside of a container, and there is no oxygen substantially, inside ** was set as 80 degrees C. After supplying the KPS0.45 weight section there and stirring for 5 minutes, dropping supply of the monomer mixture which consists of the MMA225 weight section, the i-BMA225 weight section, and the n-OM0.01 weight section was continuously carried out over 100 minutes, after addition termination, the polymerization reaction was performed for 60 more minutes so that conversion might become 98% or more, and the latex containing an acrylic polymer (I-2) was obtained. Particle diameter was 0.18 micrometers.

[0051] Replacing with the monomer mixture used for the example 2 of the <example 3 of reference> [polymerization of acrylic polymer (I-3)] reference, other conditions obtained the latex containing an acrylic polymer (I-3) like the example 2 of reference using the monomer mixture which consists of the MMA405 weight section and the n-BMA45 weight section. Particle diameter was 0.08 micrometers.

[0052] <The example 4 of reference> [the polymerization of an acrylic multilayer polymer (II-1)]

** The deionized water 900 weight section, the polyoxyethylene-alkyl-ether sodium acetate 0.09 weight section, and the carbonic acid NATORIMU 0.23 weight section were taught in the reactor equipped with an agitator, a thermometer, nitrogen gas induction, the monomer installation pipe, and the reflux condenser, and after changing into the condition that nitrogen gas fully replaces the inside of

a container, and there is no oxygen substantially, inside ** was set as 80 degrees C. After supplying the KPS0.135 weight section there and stirring for 5 minutes, dropping supply of the monomer mixture which consists of the MMA60.75 weight section, the i-BMA67.5 weight section, and the BA6.75 weight section was continuously carried out over 30 minutes, and the polymerization reaction was performed for 30 more minutes after addition termination so that conversion might become 98% or more.

** Subsequently to in this reactor, supply the KPS0.315 weight section. Dropping supply was carried out continuously, having covered the monomer mixture which consists of the MMA252 weight section after stirring for 5 minutes, the i-BMA31.5 weight section, and the 2-HEMA31.5 weight section for 70 minutes, after addition termination, the polymerization reaction was performed for 60 more minutes so that conversion might become 98% or more, and the latex containing an acrylic multistage story polymer (II-1) was obtained. Particle diameter was 0.21 micrometers.

[0053] <The example 5 of reference> [the polymerization of an acrylic multilayer polymer (II-2)]

** The deionized water 900 weight section, the dodecylbenzenesulfonic acid NATORIMU 0.56 weight section, and the carbonic acid NATORIMU 0.23 weight section were taught in the reactor equipped with an agitator, a thermometer, nitrogen gas induction, the monomer installation pipe, and the reflux condenser, and after changing into the condition that nitrogen gas fully replaces the inside of a container, and there is no oxygen substantially, inside ** was set as 80 degrees C. After supplying the KPS0.225 weight section there and stirring for 5 minutes, dropping supply of the monomer mixture which consists of the MMA101.25 weight section, the i-BMA112.5 weight section, and the BA11.25 weight section was continuously carried out over 50 minutes, and the polymerization reaction was performed for 30 more minutes after addition termination so that conversion might become 98% or more.

[0054] ** Dropping supply was carried out continuously, having covered the monomer mixture which consists of the MMA90 weight section after supplying the KPS0.113 weight section and stirring for 5 minutes subsequently to in this reactor, the i-BMA11.25 weight section, and the BA11.25 weight section for 25 minutes, and after addition termination, the polymerization reaction was performed for 30 more minutes so that conversion might become 98% or more.

[0055] ** Next, supply the KPS0.113 weight section in this reactor. After stirring for 5 minutes, dropping supply was carried out continuously, having covered the monomer mixture containing the MMA90 weight section, the i-BMA11.25 weight section, and the 2-HEMA11.25 weight section for 100 minutes, after addition termination, the polymerization reaction was performed for 60 more minutes so that conversion might become 98% or more, and the latex containing an acrylic multistage story polymer (II-2) was obtained. Particle diameter was 0.17 micrometers.

[0056] <The example 6 of reference> [the polymerization of an acrylic multilayer polymer (II-3)]

** The deionized water 900 weight section, the polyoxyethylene-alkyl-ether sodium acetate 0.09 weight section, and the carbonic acid NATORIMU 0.23 weight section were taught in the reactor equipped with an agitator, a thermometer, nitrogen gas induction, the monomer installation pipe, and the reflux condenser, and after changing into the condition that nitrogen gas fully replaces the inside of a container, and there is no oxygen substantially, inside ** was set as 80 degrees C. After supplying the KPS0.225 weight section there and stirring for 5 minutes, dropping supply of the monomer mixture which consists of the MMA101.25 weight section, the i-BMA112.5 weight section, and the BA11.25 weight section was continuously carried out over 50 minutes, and the polymerization reaction was performed for 30 more minutes after addition termination so that conversion might become 98% or more.

[0057] ** Dropping supply was carried out continuously, having covered the monomer mixture which consists of the MMA22.5 weight section after supplying the KPS0.225 weight section and stirring for 5 minutes subsequently to in this reactor, and the i-BMA202.5 weight section for 50 minutes, after addition termination, the polymerization reaction was performed for 60 more minutes so that conversion might become 98% or more, and the latex containing an acrylic multistage story polymer (II-3) was obtained. Particle diameter was 0.21 micrometers.

[0058]

[A table 1]

		前段階 (部)	SP値 (MPa) ^{1/2}	後段階 (部)	SP値 (MPa) ^{1/2}
参考例1	アクリル系重合体 (I-1)	① MMA/i-BMA/BA 101.25/112.5/11.25 ② MMA/i-BMA/2-HEMA 22.5/180/22.5	18.16 18.13		
参考例2	アクリル系重合体 (I-2)	① MMA/i-BMA 225/225	18.17		
参考例3 (比較例用)	アクリル系重合体 (I-3)	① MMA/n-BMA 405/45	18.71		
参考例4	アクリル系多層構造重合体 (II-1)	① MMA/i-BMA/BA 60.75/67.5/6.75	18.16	② MMA/i-BMA/2-HEMA 252/31.5/31.5	19.04
参考例5	アクリル系多層構造重合体 (II-2)	① MMA/i-BMA/BA 101.25/112.5/11.25	18.16	② MMA/i-BMA/BA 90/11.25/11.25 ③ MMA/i-BMA/2-HEMA 90/11.25/11.25	18.69 19.04
参考例6 (比較例用)	アクリル系多層構造重合体 (II-3)	① MMA/i-BMA/BA 101.25/112.5/11.25	18.16	② MMA/i-BMA 22.5/202.5	17.64

[0059] The latex containing a <example 1> acrylic polymer (I-1) and the latex containing an acrylic multistage story polymer (II-1) were mixed at a rate of 2 to 8. The obtained mixed latex was frozen over 4 hours at -30 degrees C. After having supplied the freezing latex to 90-degree-C warm water of the amount of 2 double of the frozen latex, dissolving in it and considering as a slurry, it held and

dehydrated at 90 degrees C for 20 minutes, it dried at 70 degrees C, and the acrylic polymer coagulation constituent (A-1) of a fine-particles configuration was obtained. The DOP100 weight section was added to this coagulation constituent (A-1) 100 weight section, and after mixing with the lab PURASUTO mill (Oriental energy machine factory company make) and preparing an acrylic sol, the above-mentioned method estimated initial viscosity, storage stability, the uniformity of film, and bleed out-proof nature. An evaluation result is shown in a table 2.

[0060] The latex containing a <example 2> acrylic polymer (I-1) and the latex containing an acrylic multistage story polymer (II-2) were mixed at a rate of 1 to 9. Spray drying was performed for the obtained mixed latex using the spray drier (*****-ized equipment company make; SD-1), and the acrylic polymer coagulation constituent (A-2) was obtained. The DINP100 weight section was added to this coagulation constituent (A-2) 100 weight section, the acrylic sol was prepared like the example 1, and evaluation shown above was performed. An evaluation result is shown in a table 2.

[0061] The rate as shown in <examples 3-4> and the <examples 1-3 of comparison> table 2 estimated by preparing an acrylic sol like an example 1 except mixing the latex containing acrylic polymer (I-1) - (I-3), and the latex containing acrylic multistage story polymer (II-1) - (II-3). An evaluation result is shown in a table 2.

[0062]

[A table 2]

	アクリルソル組成			アクリルソル評価			
	種類			初期粘度	貯蔵安定性	皮膜均一性	耐ブリードアウト性
	アクリル系重合体凝固組成物		可塑剤				
	アクリル系重合体 (Ⅰ) (部)	アクリル系多段階重合体 (Ⅱ) (部)					
実施例1	(Ⅰ-1) 10	(Ⅱ-1) 90	DOP 100	1	○	○	○
実施例2	(Ⅰ-1) 20	(Ⅱ-2) 80	DINP 100	2	○	○	○
実施例3	(Ⅰ-2) 50	(Ⅱ-1) 50	DOP 100	3	○	○	○
実施例4	(Ⅰ-1) 30	(Ⅱ-1) 70	DINP 100	2	○	○	○
比較例1	(Ⅰ-1) 20	(Ⅱ-3) 80	DOP 100	1	×	○	○
比較例2	(Ⅰ-3) 10	(Ⅱ-1) 90	DOP 100	1	○	×	×
比較例3	(Ⅰ-2) 80	(Ⅱ-2) 20	DINP 100	20	△	○	○

[0063]

[Effect of the Invention] The acrylic polymer coagulation constituent of this invention does not generate hydrogen chloride gas like a vinyl chloride sol constituent at the time of incineration, is excellent in storage stability, and can form a smooth paint film without BUTSU, and gives an acrylic sol with easy initial viscosity adjustment.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-212303

(P 2 0 0 2 - 2 1 2 3 0 3 A)

(43) 公開日 平成14年 7 月31日 (2002. 7. 31)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C08J 3/16	CEY	C08J 3/16	4F070
C08F 2/22		C08F 2/22	4J002
2/44		2/44	C 4J011
265/06		265/06	4J026
C08L 33/10		C08L 33/10	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全10頁)			

(21) 出願番号 特願2001-12073 (P 2001-12073)

(22) 出願日 平成13年 1 月19日 (2001. 1. 19)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 三宅 克二

新潟県北蒲原郡中条町倉敷町 2 番28号 株式会社クラレ内

(72) 発明者 干場 孝男

新潟県北蒲原郡中条町倉敷町 2 番28号 株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル系重合体凝固組成物およびそれを用いたアクリルゾル

(57) 【要約】

【課題】 塩ビゾル組成物のように焼却時に塩化水素ガスを発生することなく、貯蔵安定性に優れ、ブツのない平滑な塗膜を形成でき、かつ初期粘度調整が簡単にできるアクリル系重合体凝固組成物およびそれを用いたアクリルゾルを提供する。

【解決手段】 特定の多段階重合反応により製造され、特定の溶解度パラメーターを有する 2 種のアクリル系重合体を、ラテックス混合することによって得られるアクリル系重合体凝固組成物およびそれを用いたアクリルゾル。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル系重合体(I)を含むラテックスおよびアクリル系多段階重合体(II)を含むラテックスを混合した後に凝固してなるアクリル系重合体凝固組成物(A)であって;

(i) アクリル系重合体(I)が、メタクリル酸アルキルエステル単位50重量%以上およびメタクリル酸アルキルエステルと共重合可能な他の単量体から誘導される単位50重量%以下からなり、18.6(MPa)

^{1/2}未満の溶解度パラメーターを有する重合体よりなる、1段階または互いに単量体組成の異なる2段階以上の重合反応により形成される重合体粒子であり;

(ii) アクリル系多段階重合体(II)が、前段階重合体(II-a)を含むラテックス中で、後段階重合体(II-b)を形成させてなる多段階重合体粒子であり、前段階重合体(II-a)が、メタクリル酸アルキルエステル単位50重量%以上およびメタクリル酸アルキルエステルと共重合可能な他の単量体から誘導される単位50重量%以下からなり、18.6(MPa)^{1/2}未満の溶解度パラメーターを有する重合体よりなる、1段階または互いに単量体組成の異なる連続した2段階以上の重合反応により形成される重合体であり、後段階重合体(II-b)が、メタクリル酸アルキルエステル単位50重量%以上およびメタクリル酸アルキルエステルと共重合可能な他の単量体から誘導される単位50重量%以下からなり、18.6(MPa)^{1/2}以上の溶解度パラメーターを有する重合体よりなる、1段階または互いに単量体組成の異なる連続した2段階以上の重合反応により形成される重合体であり、前段階重合体(II-a)と後段階重合体(II-b)との重量比が、20/80~70/30であり;

(iii) アクリル系重合体(I)とアクリル系多段階重合体(II)との重量比が、5/95~60/40である;ことを特徴とするアクリル系重合体凝固組成物。

【請求項2】 請求項1に記載のアクリル系重合体凝固組成物(A)および可塑剤(B)からなるアクリルゾル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アクリルゾルに好適なアクリル系重合体凝固組成物、並びに該アクリル系重合体凝固組成物および可塑剤からなるアクリルゾルに関する。

【0002】

【従来の技術】現在、工業的に広く用いられているプラスチック組成物は、ポリ塩化ビニル(塩ビ)パウダーおよび充填剤を可塑剤に分散させて得られる塩ビゾル組成物であり、用途により、さらに顔料、熱安定剤、発泡剤、希釈剤などを配合して使用されている。該塩ビゾル組成物は、自動車用、カーペット用、壁紙用、床用等の

コーティング剤、含浸剤、コーキング剤などとして、多くの分野において種々の目的で使用されている。一方、塩ビゾル組成物の焼却時に発生する塩化水素ガスは、焼却炉を著しく損傷させるという難点を有しており、さらには最近の環境問題上、酸性雨の原因となるばかりでなく地球のオゾン層の破壊原因物質ともなっており、各商品分野でこのような難点のない塩ビゾル組成物に代るプラスチック組成物の出現が待たれている。

【0003】このような要求に対し、燃焼時に塩化水素ガスを発生しないプラスチックとして、アクリルゾル組成物が提案されている。例えば、均一組成系のアクリルポリマー粒子を用いたものが知られているが、ジオクチルフタレートのような汎用可塑剤を用いた場合には、該可塑剤の前記粒子への溶解性が高く、混合後数分間でアクリルゾルの粘度上昇が起きて成膜不能となるため、実用上使用することができないという問題があった(特公昭55-16177号公報参照)。またアクリルゾルの成膜性および貯蔵安定性を向上するために、アクリルポリマーに可塑剤との相溶性の低い単量体成分を共重合させる方法が提案されているが、このアクリルゾルを用いる場合には、得られる皮膜表面に可塑剤がブリードアウトしやすいという問題点を有していた。

【0004】また特開平8-295850号公報や特開平9-77950号公報では、可塑剤との相溶性が良好な特定のモノマーからなる(a)成分と、可塑剤との相溶性の低い特定モノマーからなる(b)成分を含み、かつ(a)成分の構成比率がアクリル重合体粒子の中心部から最外層に向けて多段階もしくは連続的に減少し、(b)成分の構成比率がアクリル重合体粒子の中心部から最外層に向けて多段階もしくは連続的に増加するアクリル系重合体粒子を用いたアクリルゾルが提案されている。しかし、該アクリル系重合体粒子を用いたアクリルゾルは、粒子表面層と可塑剤との相溶性が低く、二次粒子内への可塑剤の拡散不良のため、成膜中に二次粒子の残存によるブツが発生して平滑な皮膜を形成できず、実用上好ましくないという問題点を有していた。

【0005】また特開昭51-71344号公報や特開昭54-117553号公報には、二次平均粒子径が0.1~500μmの範囲内にある、可塑剤に分散したアクリルゾルからなるプラスチック組成物が提案されている。しかしながら、二次平均粒子径が微細なアクリル系重合体を含むアクリルゾルを用いる場合には、アクリル系重合体粒子の単位体積あたりの粒子面積が大きいため初期粘度が高くなることから、このような二次平均粒子径が微細なアクリル系重合体を含むアクリルゾルをコーティング用の実用粘度にするためには、可塑剤量を多くしたり、希釈用の有機溶剤を添加するなどの必要が生じる。その結果、この場合には皮膜表面に可塑剤がブリードアウトしたり、添加した有機溶剤が塗膜中に残存し成膜性を損なうといった不良が生じやすくなるという問

題があった。

【0006】一方、二次平均粒子径が大きいアクリル系重合体を含むアクリルゾルを用いる場合には、その初期粘度は、二次平均粒子径が微細なアクリル系重合体を含むアクリルゾルよりも低くなる傾向が見られるものの、アクリルゾル中のアクリル系重合体の均一性が劣り、成膜中にブツが発生し平滑な皮膜を形成できないという問題があり、さらに、皮膜の加熱によるゲル化に長時間を要するためアクリルゾル塗工品の生産性が低下しやすいという問題点を有していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、塩ビゾル組成物のように焼却時に塩化水素ガスを発生することがなく、貯蔵安定性に優れ、ブツのない平滑な塗膜を形成でき、かつ初期粘度調整が容易なアクリルゾルを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成すべく本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定の溶解度パラメーターを有する多段階重合体を含むアクリル系重合体凝固組成物を使用することによって上記の問題点が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、アクリル系重合体 (I) を含むラテックスおよびアクリル系多段階重合体 (II) を含むラテックスを混合した後に凝固してなるアクリル系重合体凝固組成物 (A) であって；

(i) アクリル系重合体 (I) が、メタクリル酸アルキルエステル単位 50 重量%以上およびメタクリル酸アルキルエステルと共重合可能な他の単量体から誘導される単位 50 重量%以下からなり、18.6 (MPa)^{1/2}

未満の溶解度パラメーターを有する重合体よりなる、1段階または互いに単量体組成の異なる2段階以上の重合反応により形成される重合体粒子であり；

(ii) アクリル系多段階重合体 (II) が、前段階重合体 (II-a) を含むラテックス中で、後段階重合体 (II-b) を形成させてなる多段階重合体粒子であり、前段階重合体 (II-a) が、メタクリル酸アルキルエステル単位 50 重量%以上およびメタクリル酸アルキルエステルと共重合可能な他の単量体から誘導される単位 50 重量%以下からなり、18.6 (MPa)^{1/2} 以上の溶解度パラメーターを有する重合体よりなる、1段階または互いに単量体組成の異なる連続した2段階以上の重合反応により形成される重合体であり、後段階重合体 (II-b) が、メタクリル酸アルキルエステル単位 50 重量%以上およびメタクリル酸アルキルエステルと共重合可能な他の単量体から誘導される単位 50 重量%以下からなり、18.6 (MPa)^{1/2} 未満の溶解度パラメーターを有する重合体よりなる、1段階または互いに単量体組成の異なる連続した2段階以上の重合反応により形成される重合体であり、前段階重合体 (II-a) と後段階

重合体 (II-b) との重量比が、20/80~70/30であり；

(iii) アクリル系重合体 (I) とアクリル系多段階重合体 (II) との重量比が、5/95~60/40である；ことを特徴とする、アクリルゾルに好適に用いられるアクリル系重合体凝固組成物に関する。

【0010】さらに、本発明は、上記のアクリル系重合体凝固組成物 (A) および可塑剤 (B) からなるアクリルゾルに関する。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明を更に詳細に説明する。本発明のアクリル系重合体凝固組成物 (以下、凝固組成物という場合がある。) は、アクリル系重合体

(I) およびアクリル系多段階重合体 (II) から構成される。

【0012】アクリル系重合体 (I) は、1段階の重合反応で形成されるか、またはそれにより得られる重合体粒子を含むラテックス中で互いに単量体組成の異なる2段階以上の重合反応を行うことにより形成される重合体粒子である。アクリル系重合体 (I) は、各段階の重合反応により形成される重合体が、いずれも、少なくとも1種のメタクリル酸アルキルエステル単位 50 重量%以上およびメタクリル酸アルキルエステルと共重合可能な他の単量体から誘導される単位 50 重量%以下より構成される。アクリル系重合体 (I) 中、メタクリル酸アルキルエステル単位の割合が 50 重量%未満の場合には、アクリル系重合体凝固組成物を含むアクリルゾル (以下アクリルゾルという場合がある) を成膜して得られる皮膜のガラス転移点 (T_g) が低下し、耐ブロッキング性の低下や可塑剤のブリードアウトが起こり好ましくない。メタクリル酸アルキルエステル単位の割合は、80 重量%以上であるのが好ましく、85 重量%以上であるのがより好ましい。

【0013】アクリル系重合体 (I) を構成するメタクリル酸アルキルエステル単位の例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸シクロヘキシルなどからなる単位が挙げられ、これらは単独または併用して用いられる。中でも、メタクリル酸アルキルエステル単位は、炭素数 1~4 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル単位が好ましく、メタクリル酸メチル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸イソブチルからなる単位がより好ましい。

【0014】また、メタクリル酸アルキルエステルと共重合可能な他の単量体から誘導される単位の例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル等のアクリル酸エステル；メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、

10

20

30

40

50

メタクリル酸ヒドロキシプロピル等のメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸；スチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；*N*-プロピルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド、*N*-*o*-クロロフェニルマレイミド等のマレイミド系化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、アリルメタクリレート、トリアリルイソシアヌレート等の多官能性単量体などからなる単位が挙げられ、中でも、SP値およびTgの調整や金属との密着性の向上に適することから、アクリル酸*n*-ブチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等のメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステルからなる単位が好ましい。これらは単独または併用して用いることができ、アクリル系重合体(I)の溶解度パラメーターが後述の範囲内であれば、目的や用途に応じて適宜選択することができる。メタクリル酸アルキルエステルと共重合可能な単量体から誘導される単位の割合は、50重量%以下であり、20重量%以下であるのが好ましく、15重量%以下であるのがより好ましい。

【0015】アクリル系重合体(I)は、1段階または2段階以上の各段階の重合反応により形成される重合体は、いずれも18.6(MPa)^{1/2}未満の溶解度パラメーター(以下、SP値という場合がある。)を有するものである。本発明でいう(共)重合体のSP値は、下記式(1)：

$$\delta = \Sigma G / \Sigma V \quad (1)$$

但し、

δ = 単量体 (=ホモポリマー) のSP値 [(MPa)^{1/2}]

G = 特定の原子および原子団の凝集エネルギー [(MPa)^{1/2} · cm³ / mol]

V = 特定の原子および原子団のモル容積 [cm³ / mol]

により原料の単量体(またはホモポリマー)のSP値： δ (25℃)を求め、次いで、それを単量体の共重合組成比(重量分率)に応じて合計することにより求めることができる[「POLYMER HANDBOOK 3rd Edition」第524頁(Wiley Interscience社、1989年発行)、「高分子の基礎物性と応用」第12頁(シーエムシー社、1984年発行)参照]。

【0016】本発明において好ましく用いられる主な原料単量体のSP値： δ の例[()内にSP値を示す。]

を上記の式(1)により求めると、メタクリル酸

メチル(18.82)、メタクリル酸*n*-ブチル(17.75)、メタクリル酸イソブチル(17.51)、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル(22.36)、アクリル酸メチル(19.70)、アクリル酸エチル(19.17)、アクリル酸ブチル(18.78)、アクリル酸(20.45)、メタクリル酸(23.17)、スチレン(18.84)となる。

【0017】アクリル系重合体(I)を構成する重合体のSP値は、18.6(MPa)^{1/2}以上であると、アクリルゾルの成膜中にブツが発生し平滑な皮膜を形成できず好ましくない。アクリル系重合体(I)のSP値は18.4(MPa)^{1/2}以下であるのが好ましく、18.2(MPa)^{1/2}以下であるのがより好ましい。

【0018】アクリル系重合体(I)を構成する重合体は、いずれも非架橋構造であるのが好ましく、その重量平均分子量(Mw)は、用途に応じて適宜選択されるが、50,000~2,000,000の範囲内であるのが好ましく、100,000~500,000の範囲内であるのがより好ましい。重量平均分子量(Mw)が50,000以上であると膜成形後の皮膜の強度が向上し、また2,000,000以下であるとアクリル系多段階重合体(II)の分散性が向上し、形成される皮膜の表面平滑性が優れたものとなる。重量平均分子量(Mw)の調整は、メルカプタン等の連鎖移動剤を用いて行うことができ、該メルカプタンとしては、例えば、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-ラウリルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン等を挙げることができる。

【0019】アクリル系重合体(I)を構成する重合体は、いずれもTgが60℃以上であることが好ましい。Tgが60℃以上であると、膜成形後に、表面の粘着性がなく、耐ブロッキング性に優れ、皮膜表面からの可塑剤のブリードアウトのない皮膜を与えるアクリルゾルが得られる。

【0020】アクリル系重合体(I)の粒子径は、特に制限されないが、0.01~10 μ mの範囲内であることが好ましく、0.05~1 μ mの範囲内であるのがより好ましい。粒子径が0.01 μ m以上であるとアクリル系重合体(I)の取扱性が向上し、10 μ m以下であるとアクリル系多段階重合体(II)の分散性が良好になり、形成される皮膜が表面平滑性に優れたものとなる。

【0021】本発明のアクリル系重合体凝固組成物を構成するアクリル系多段階重合体(II)は、前段階重合体(II-a)および後段階重合体(II-b)からなり、前段階重合体(II-a)を構成する重合体粒子を含むラテックス中で、後段階重合体(II-b)を形成させてなる多段階重合体粒子である。

【0022】上記の前段階重合体(II-a)は、1段階

の重合反応で形成されるか、またはそれにより得られる重合体粒子を含むラテックス中で互いに単量体組成の異なる連続した2段階以上の重合反応を行うことにより形成される重合体であり、該重合体が、いずれも、 $18.6(\text{MPa})^{1/2}$ 未満の溶解度パラメーターを有するものである。上記のSP値は $18.4(\text{MPa})^{1/2}$ 以下であるのが好ましく、 $18.2(\text{MPa})^{1/2}$ 以下であるのがより好ましい。前段階重合体(II-a)のSP値が $18.6(\text{MPa})^{1/2}$ 以上であると、得られるアクリルゾルの耐ブリードアウト性が低下し好ましくない。

【0023】また、後段階重合体(II-b)は、前段階重合体(II-a)の粒子を含むラテックス中で、1段階または互いに単量体組成の異なる連続した2段階以上の重合反応により形成される重合体であり、後段階に包含される各段階の重合反応により形成される重合体が、いずれも、 $18.6(\text{MPa})^{1/2}$ 以上の溶解度パラメーターを有するものである。上記のSP値は $18.65(\text{MPa})^{1/2}$ 以上であるのが好ましい。後段階重合体(II-b)のSP値が $18.6(\text{MPa})^{1/2}$ 未満であると、得られるアクリルゾルの貯蔵安定性が低下し好ましくない。

【0024】前段階重合体(II-a)および後段階重合体(II-b)からなるアクリル系多段階重合体(II)を構成する重合体は、いずれも、少なくとも1種のメタクリル酸アルキルエステル単位50重量%以上およびメタクリル酸アルキルエステルと共重合可能な他の単量体から誘導される単位50重量%以下よりなる。メタクリル酸アルキルエステル単位の割合が50重量%未満の場合には、得られるアクリルゾルを成膜して得られる皮膜のTgが低下し、耐ブロッキング性の低下や可塑剤のブリードアウトが起こり好ましくない。メタクリル酸アルキルエステル単位の割合は、80重量%以上であるのが好ましく、85~98重量%であるのがより好ましい。

【0025】上記のメタクリル酸アルキルエステル単位およびメタクリル酸アルキルエステルと共重合可能な他の単量体から誘導される単位としては、アクリル系重合体(I)で挙げた単量体単位を単独または併用して用いることができ、前段階重合体(II-a)および後段階重合体(II-b)を構成する各重合体のSP値が、それぞれ上記の範囲となるように、用途に応じて適宜選択することができる。

【0026】本発明において使用されるアクリル系多段階重合体(II)の前段階重合体(II-a)および後段階重合体(II-b)の重量平均分子量(Mw)は、用途に応じて適宜選択されるが、いずれも、50,000~2,000,000の範囲内であるのが好ましく、100,000~500,000であるのがより好ましい。重量平均分子量(Mw)が50,000以上であると膜成形後の皮膜の強度が向上し、また重量平均分子量(M

w)が2,000,000以下であるとアクリル系多段階重合体(II)の分散性が向上し、形成される皮膜の表面平滑性が低下する傾向がある。重量平均分子量(Mw)の調整は、アクリル系重合体(I)で例示したのと同様のメルカプタン等の連鎖移動剤を用いて行うことができる。また、用途や目的とする性状に応じ、多官能性単量体を共重合して架橋構造やグラフト構造を導入してもよい。

【0027】アクリル系多段階重合体(II)に占める前段階重合体(II-a)を構成する重合体の合計と後段階重合体(II-b)を構成する重合体の合計との重量比は、20/80~70/30の範囲内であり、25/75~60/40の範囲内であるのがより好ましい。後段階重合体(II-b)の割合が30重量%未満では、得られるアクリルゾルの貯蔵安定性が低下し、また80重量%を超えると、可塑剤のブリードアウトを生じ易くなる。

【0028】アクリル系多段階重合体(II)の粒子径は、特に制限されないが0.15~50 μm の範囲内であるのが好ましく、0.15~1 μm の範囲内であるのがより好ましい。粒子径が上記の範囲内であるとアクリル系多段階重合体(II)の分散性が良好になり、形成される皮膜の表面平滑性が向上する。

【0029】本発明において使用されるアクリル系重合体(I)およびアクリル系多段階重合体(II)は、例えば乳化重合法のような公知の重合方法により、ラテックス状態で製造することができる。乳化重合に用いることのできる乳化剤は、例えば、アニオン系乳化剤であるジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジラウリルスルホコハク酸ナトリウム等のジアルキルスルホコハク酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；ドデシル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩；ノニオン系乳化剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等；ノニオン・アニオン系乳化剤であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸塩；ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩；ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸ナトリウムなどのアルキルエーテルカルボン酸塩等の1種または2種以上を用いることができる。上記に例示したノニオン系乳化剤およびノニオン・アニオン系乳化剤の例示化合物における、オキシエチレン単位の平均繰返し数は、乳化剤の発泡性が極端に大きくならないようにするために、30以下であるのが好ましく、20以下であるのがより好ましく、10以下であるのがさらに好ましい。

【0030】乳化重合に際しては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩系開始剤、パースルホキシレート/有機過酸化物、過硫酸塩/亜硫酸塩等のレド

ックス系開始剤のいずれの重合開始剤を用いてもよい。乳化重合において、単量体、乳化剤、開始剤、連鎖移動剤等は、目的とする段階の重合反応に応じて、一括添加、分割添加、連続添加等公知の任意の方法で添加することができる。

【0031】本発明のアクリル系重合体凝固組成物は、アクリル系重合体 (I) を含むラテックスと、アクリル系多段階重合体 (II) を含むラテックスとを、ラテックス状態で混合して得られるものである。これにより本発明のアクリル系重合体凝固組成物では、それぞれ別々に凝固物を得た後に混合したものと比較して、混合状態を均一にできるという利点を有し、得られるアクリルゾルは分散性が向上する上に、貯蔵安定性も向上する。

【0032】アクリル系重合体 (I) とアクリル系多段階重合体 (II) との重量比は、5/95~60/40の範囲内であり、5/95~50/50の範囲内であるのが好ましい。アクリル系重合体 (I) の配合比が5重量%よりも少なくなると、アクリル系多段階重合体 (II) の分散性が悪くなり、形成される皮膜の表面平滑性が低下するようになる。また、アクリル系重合体 (I) の配合比が60重量%よりも多くなると、初期粘度が高くなり成膜性を損なうといった不良が生じやすくなる。アクリル系重合体 (I) を含むラテックスと、アクリル系多段階重合体 (II) を含むラテックスとのラテックス状態での混合は、含まれる重合体換算での重量比が上記の範囲内となるように、混合比率を調整する。

【0033】混合後のラテックスを凝固させてアクリル系重合体凝固組成物を取り出す方法としては、塩析凝固法、凍結凝固法、噴霧乾燥法等の公知の方法により行うことができる。また、塩析凝固法、凍結凝固法などの凝固工程に続く、脱水および乾燥も公知の方法により行うことができる。

【0034】本発明のアクリル系重合体凝固組成物 (A) の用途は特に制限されず、樹脂改質剤、粉体塗料等の原料などとして有効に使用することができる。中でも本発明のアクリル系重合体凝固組成物 (A) は、アクリルゾルの原料として特に有効であり、本発明は、上記したアクリル系重合体凝固組成物 (A) および可塑剤 (B) からなるアクリルゾルを包含する。本発明のアクリルゾルに使用できる可塑剤 (B) は特に制限されないが、ジメトキシエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジフェニルオクチルホスフェート、ジメトキシエチルフタレート、ジエトキシエチルフタレート、ジブトキシエチルフタレート、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジプロピレングレコールジベンゾエート、アセチルトリブチルシトレート、ジアミルフタレート等の可塑剤を挙げることができる。中でも、ジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート

が、安価で工業的に入手が容易であることから好ましい。

【0035】アクリル系重合体凝固組成物 (A) と可塑剤 (B) との混合比率は、特に制限されないが、アクリル系重合体凝固組成物 (A) 100重量部当たり、可塑剤 (B) 50~500重量部の割合で用いるのが好ましく、50~200重量部の割合であるのがより好ましい。

【0036】本発明のアクリルゾルは、さらに充填剤 (C) を含有することができる。使用することのできる充填剤 (C) としては、例えば、炭化カルシウム、バライタ、クレー、コロイダルシリカ、マイカ粉、珪藻土、カオリン、タルク、ベントナイト、ガラス粉末、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、二酸化チタン、カーボンブラック、金属石炭、染料、顔料などを挙げることができる。充填剤 (C) の含有量は、アクリル系重合体凝固組成物 100重量部当たり 50~500重量部の割合であるのが好ましい。

【0037】本発明のアクリルゾルには、上記のほか、希釈剤として例えばミネラルタービン等の溶剤を加えてオルガノゾルとすることもできる。さらに目的に応じて各種の添加剤を含有させることができる。該添加剤としては、例えば、接着促進剤、レベリング剤、タック防止剤、離型剤、消泡剤、発泡剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、滑剤、難燃剤、光安定剤、老化防止剤、酸化防止剤、香料等の他の成分の1種または2種以上を含有していてもよい。これらの成分の含有量は、一般に、アクリル系重合体凝固組成物 100重量部に対して 0.01~20重量部である。

【0038】本発明のアクリルゾルを適用するには、ディップコーティング、ナイフコーティング、ロールコーティング、カーテンフローコーティング等のコーティングや、ディップモールディング、キャストモールディング、スラッシュモールディング、ローテーションモールディング等の成型法のほか、浸漬、刷毛塗り、スプレー、静電塗装等の各種の適用方法によることができる。

【0039】本発明のアクリルゾルを用いてゲルを形成させるには、適当なゲル形成温度と処理時間が必要である。ゲル形成温度は70~260℃の範囲内であり、処理時間は10秒~90分の範囲内であるのが好ましい。本発明のアクリルゾルは、このゲル化条件で均一な膜を形成することができる。また用途によっては、硬化皮膜に、さらに印刷、エンボス加工、発泡処理などを行うこともできる。

【0040】本発明のアクリルゾルは、塗料、インキ、接着剤、シーリング剤等として応用することができる。これらを雑貨、玩具、工業部品、電気部品等の成型品に適用することができる。また、例えば紙や布などのシート状物に適用すれば、壁紙、人工皮革、敷物、医療用シート、防水シート等を得ることができ、金属板に適用すれ

ば防蝕性金属板とすることができる。

【0041】

【実施例】以下に本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら制限されるものではない。なお、以下の実施例および比較例における物性値の測定または評価は、以下の方法により行った。

【0042】(1) 粒子径測定

大塚電子社製光散乱光度計DLS-600型を用いて測定した。

【0043】(2) 初期粘度

アクリルゾル調製直後の25℃での粘度(初期粘度)を、BL型粘度計(トキメック社製)により測定した。

【0044】(3) 貯蔵安定性

アクリルゾル調製直後の25℃での粘度(初期粘度)と25℃、5日間放置後の25℃での粘度とを、BL型粘度計(トキメック社製)により測定し、次式から粘度保持性を求め、下記の評価基準にしたがって貯蔵安定性を評価した。

粘度保持性 = 5日間放置後の粘度 / 初期粘度

〔貯蔵安定性の評価基準〕

○：粘度保持性が2未満であり、貯蔵安定性が極めて良好である。

△：粘度保持性が2以上3未満であり、貯蔵安定性がほぼ良好である

×：粘度保持性が3以上であり、貯蔵安定性が極めて不良である。

【0045】(4) 皮膜均一性

アクリルゾルを調製した後、基材にナイフコーターで塗布し、130℃で焼き付けを20分間行った後の硬化皮膜の状態を目視観察し、下記の評価基準にしたがって評価した。

〔皮膜均一性の評価基準〕

○：ブツなし

×：ブツあり

【0046】(5) 耐ブリードアウト性

硬化皮膜を形成した後、25℃、1週間保持後の該皮膜表面において可塑剤のブリードアウト状態を目視観察し、下記の評価基準にしたがって評価した。

〔耐ブリードアウト性の評価基準〕

○：可塑剤のブリードアウトなし

×：可塑剤のブリードアウトあり

【0047】また参考例、実施例および比較例中に用いた化合物名およびその略称〔()内〕を、下記に示す。メタクリル酸メチル(MMA)、メタクリル酸n-ブチル(n-BMA)、メタクリル酸イソブチル(i-BMA)、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル(2-HEMA)、アクリル酸n-ブチル(BA)、n-オクチルメルカプタン(n-OM)、過硫酸カリウム(KPS)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジイソノニル

フタレート(DINP)。

【0048】<参考例1>

〔アクリル系重合体(I-1)の重合〕

①攪拌機、温度計、窒素ガス導入部、単量体導入管および還流冷却器を備えた反応器内に、脱イオン水900重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.13重量部および炭酸ナトリウム0.23重量部を仕込み、容器内を窒素ガスで十分に置換して実質的に酸素がない状態にした後、内温を80℃に設定した。そこに、KPS0.225重量部を投入し、5分間攪拌した後、MMA101.25重量部、i-BMA112.5重量部およびBA11.25重量部からなる単量体混合物を50分かけて連続的に滴下供給し、添加終了後、重合率が98%以上になるようにさらに30分間重合反応を行った。

【0049】②次いで、同反応器内に、KPS0.225重量部を投入して5分間攪拌した後、MMA22.5重量部、i-BMA180重量部、2-HEMA22.5重量部およびn-OM(連鎖移動剤)0.023重量部からなる単量体混合物を50分間かけて連続的に滴下供給し、添加終了後、重合率が98%以上になるようにさらに60分間重合反応を行って、アクリル系重合体(I-1)を含むラテックスを得た。粒子径は0.09μmであった。

【0050】<参考例2>

〔アクリル系重合体(I-2)の重合〕攪拌機、温度計、窒素ガス導入部、単量体導入管および還流冷却器を備えた反応器内に、脱イオン水900重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.56重量部および炭酸ナトリウム0.23重量部を仕込み、容器内を窒素ガスで十分に置換して実質的に酸素がない状態にした後、内温を80℃に設定した。そこに、KPS0.45重量部を投入し、5分間攪拌した後、MMA22.5重量部、i-BMA22.5重量部およびn-OM0.01重量部からなる単量体混合物を100分かけて連続的に滴下供給し、添加終了後、重合率が98%以上になるようにさらに60分間重合反応を行って、アクリル系重合体(I-2)を含むラテックスを得た。粒子径は0.18μmであった。

【0051】<参考例3>

〔アクリル系重合体(I-3)の重合〕参考例2に使用した単量体混合物に代えて、MMA40.5重量部およびn-BMA4.5重量部からなる単量体混合物を用い、他の条件は参考例2と同様にして、アクリル系重合体(I-3)を含むラテックスを得た。粒子径は0.08μmであった。

【0052】<参考例4>

〔アクリル系多層重合体(II-1)の重合〕

①攪拌機、温度計、窒素ガス導入部、単量体導入管および還流冷却器を備えた反応器内に、脱イオン水900重

量部、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸ナトリウム 0.09 重量部および炭酸ナトリウム 0.23 重量部を仕込み、容器内を窒素ガスで十分に置換して実質的に酸素がない状態にした後、内温を 80℃ に設定した。そこに、KPS 0.135 重量部を投入し、5 分間攪拌した後、MMA 60.75 重量部、i-BMA 67.5 重量部および BA 6.75 重量部からなる単量体混合物を 30 分かけて連続的に滴下供給し、添加終了後、重合率が 98% 以上になるようにさらに 30 分間重合反応を行った。

②次いで、同反応器内に、KPS 0.315 重量部を投入して 5 分間攪拌した後、MMA 25.2 重量部、i-BMA 31.5 重量部および 2-HEMA 31.5 重量部からなる単量体混合物を 70 分間かけて連続的に滴下供給し、添加終了後、重合率が 98% 以上になるようにさらに 60 分間重合反応を行って、アクリル系多段階重合体 (II-1) を含むラテックスを得た。粒子径は 0.21 μm であった。

【0053】<参考例 5>

[アクリル系多層重合体 (II-2) の重合]

①攪拌機、温度計、窒素ガス導入部、単量体導入管および還流冷却器を備えた反応器内に、脱イオン水 900 重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.56 重量部および炭酸ナトリウム 0.23 重量部を仕込み、容器内を窒素ガスで十分に置換して実質的に酸素がない状態にした後、内温を 80℃ に設定した。そこに、KPS 0.225 重量部を投入し、5 分間攪拌した後、MMA 101.25 重量部、i-BMA 112.5 重量部および BA 11.25 重量部からなる単量体混合物を 50 分かけて連続的に滴下供給し、添加終了後、重合率が 98% 以上になるようにさらに 30 分間重合反応を行った。

【0054】②次いで、同反応器内に、KPS 0.113 重量部を投入して 5 分間攪拌した後、MMA 90 重量部、i-BMA 11.25 重量部および BA 11.25 重量部からなる単量体混合物を 25 分間かけて連続的

に滴下供給し、添加終了後、重合率が 98% 以上になるようにさらに 30 分間重合反応を行った。

【0055】③次に、同反応器内に、KPS 0.113 重量部を投入して 5 分間攪拌した後、MMA 90 重量部、i-BMA 11.25 重量部および 2-HEMA 11.25 重量部を含む単量体混合物を 100 分間かけて連続的に滴下供給し、添加終了後、重合率が 98% 以上になるようにさらに 60 分間重合反応を行って、アクリル系多段階重合体 (II-2) を含むラテックスを得た。

10 粒子径は 0.17 μm であった。

【0056】<参考例 6>

[アクリル系多層重合体 (II-3) の重合]

①攪拌機、温度計、窒素ガス導入部、単量体導入管および還流冷却器を備えた反応器内に、脱イオン水 900 重量部、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸ナトリウム 0.09 重量部および炭酸ナトリウム 0.23 重量部を仕込み、容器内を窒素ガスで十分に置換して実質的に酸素がない状態にした後、内温を 80℃ に設定した。そこに、KPS 0.225 重量部を投入し、5 分間攪拌した後、MMA 101.25 重量部、i-BMA 112.5 重量部および BA 11.25 重量部からなる単量体混合物を 50 分かけて連続的に滴下供給し、添加終了後、重合率が 98% 以上になるようにさらに 30 分間重合反応を行った。

20

【0057】②次いで、同反応器内に、KPS 0.225 重量部を投入して 5 分間攪拌した後、MMA 22.5 重量部および i-BMA 202.5 重量部からなる単量体混合物を 50 分間かけて連続的に滴下供給し、添加終了後、重合率が 98% 以上になるようにさらに 60 分間重合反応を行って、アクリル系多段階重合体 (II-3) を含むラテックスを得た。粒子径は 0.21 μm であった。

【0058】

【表 1】

30

		前段階 (部)	SP値 (MPa) ^{1/2}	後段階 (部)	SP値 (MPa) ^{1/2}
参考例1	アクリル系重合体 (I-1)	① MMA/i-BMA/BA 101.25/112.5/11.25 ② MMA/i-BMA/2-HEMA 22.5/180/22.5	18.16 18.13		
参考例2	アクリル系重合体 (I-2)	① MMA/i-BMA 225/225	18.17		
参考例3 (比較例用)	アクリル系重合体 (I-3)	① MMA/n-BMA 405/45	18.71		
参考例4	アクリル系多層構造重合体 (II-1)	① MMA/i-BMA/BA 60.75/67.5/6.75	18.16	② MMA/i-BMA/2-HEMA 252/31.5/31.5	19.04
参考例5	アクリル系多層構造重合体 (II-2)	① MMA/i-BMA/BA 101.25/112.5/11.25	18.16	② MMA/i-BMA/BA 90/11.25/11.25 ③ MMA/i-BMA/2-HEMA 90/11.25/11.25	18.69 19.04
参考例6 (比較例用)	アクリル系多層構造重合体 (II-3)	① MMA/i-BMA/BA 101.25/112.5/11.25	18.16	② MMA/i-BMA 22.5/202.5	17.64

【0059】＜実施例1＞アクリル系重合体 (I-1) を含むラテックスとアクリル系多段階重合体 (II-1) を含むラテックスとを2対8の割合で混合した。得られた混合ラテックスを-30℃で4時間かけて凍結させ、凍結したラテックスの2倍量の90℃温水に凍結ラテックスを投入、溶解してスラリーとした後、20分間90℃に保持して脱水し、70℃で乾燥して粉体形状のアクリル系重合体凝固組成物 (A-1) を得た。該凝固組成物 (A-1) 100重量部にDOP 100重量部を加え、ラボプラストミル (東洋精機製作所社製) で混合しアクリルゾルを調製した後に、上記の方法で初期粘度、貯蔵安定性、皮膜均一性および耐ブリードアウト性を評価した。評価結果を表2に示す。

【0060】＜実施例2＞アクリル系重合体 (I-1) を含むラテックスとアクリル系多段階重合体 (II-2)

を含むラテックスとを1対9の割合で混合した。得られた混合ラテックスを噴霧乾燥機 (東京理化工機社製; SD-1) を用い、噴霧乾燥を行い、アクリル系重合体凝固組成物 (A-2) を得た。該凝固組成物 (A-2) 100重量部にDINP 100重量部を加え、実施例1と同様にアクリルゾルを調製し、上記で示した評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0061】＜実施例3～4＞および比較例1～3＞表2に示すような割合で、アクリル系重合体 (I-1) ～ (I-3) を含むラテックスとアクリル系多段階重合体 (II-1) ～ (II-3) を含むラテックスとを混合する以外は実施例1と同様にアクリルゾルを調製し、評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0062】

【表2】

	アクリルゾル組成			アクリルゾル評価			
	種類			初期粘度	貯蔵安定性	皮膜均一性	耐ブリードアウト性
	アクリル系重合体 (I) (部)	アクリル系多段階重合体 (II) (部)	可塑剤 (部)				
実施例1	(I-1) 10	(II-1) 90	DOP 100	1	○	○	○
実施例2	(I-1) 20	(II-2) 80	DINP 100	2	○	○	○
実施例3	(I-2) 50	(II-1) 50	DOP 100	3	○	○	○
実施例4	(I-1) 30	(II-1) 70	DINP 100	2	○	○	○
比較例1	(I-1) 20	(II-3) 80	DOP 100	1	×	○	○
比較例2	(I-3) 10	(II-1) 90	DOP 100	1	○	×	×
比較例3	(I-2) 80	(II-2) 20	DINP 100	20	△	○	○

【0063】

【発明の効果】本発明のアクリル系重合体凝固組成物は、焼却時に塩ビゾル組成物のような塩化水素ガスを発

生させることがなく、貯蔵安定性に優れ、ブツのない平滑な塗膜を形成でき、かつ初期粘度調整が容易なアクリルゾルを与える。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F070 AA32 DA37 DA38 DC13
4J002 BG051 BN122 EH046 EH146
EH156 FD010 FD026 GH00
GJ01 GQ00
4J011 KA04 KA10 KA23 KB13 PA69
PB06 PC02 PC06
4J026 AA45 AC09 AC33 BA25 BA27
BA28 BA30 BA34 BA40 DA04
DA07 DA14 DB04 DB14 DB23
DB24 DB26 EA04 FA04 GA08
GA09